

PUB-NO: DE004216772A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4216772 A1

TITLE: Pre-purified gas or waste gas denitrification -
by oxidising nitric oxide to nitrogen di:oxide or
nitric acid with hydrogen peroxide and absorption on
calcium hydroxide powder, avoiding di:nitrogen ox

PUBN-DATE: December 16, 1993

INT-CL (IPC): B01D053/34, B01D053/36

EUR-CL (EPC): B01D053/56 ; B01D053/86

US-CL-CURRENT: 423/215.5, 423/239.1 , 423/393

ABSTRACT:

In the purificn. of (waste) gas with oxidants, most of the impurities are removed in a gas purifier and H₂O₂ is injected into the purified gas to oxidise NO to NO₂; and the NO₂ or HNO₃ formed is reacted with Ca(OH)₂ powder and sepd. as nitrate, mixed with Ca(OH)₂, in dust separators, pref. cloth filters. Oxidn. of NO to NO₂ is carried out on solid catalyst or catalyst powder added to the gas stream, opt. mixed with Ca(OH)₂. The Ca(OH)₂ is injected into the gas stream in the form of milk of lime and dried to a powder in the hot stream. It may be mixed with surface active substances, esp. activated charcoal or hearth furnace coke. Oxidn. is carried out at 79-200, pref. 80-160, esp. 80-140 deg.C. USE/ADVANTAGE - Useful for purifying (waste) gas from refuse and special waste incinerators, blast furnaces, industrial combustion plant etc., which typically contain 300-500 mg NO/cu.m in the case of waste gas from refuse incinerators. Oxidn., instead of the usual redn. to N₂ and H₂O with NH₃, avoids N₂O formation. The mixt. of Ca(OH)₂ and Ca(NO₃)₂ obtd. can be used as fertiliser.

PUB-NO: DE004216772A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4216772 A1

TITLE: Pre-purified gas or waste gas denitrification -
by oxidising nitric oxide to nitrogen di:oxide or
nitric acid with hydrogen peroxide and absorption on
calcium hydroxide powder, avoiding di:nitrogen ox

PUBN-DATE: December 16, 1993

INT-CL (IPC): B01D053/34, B01D053/36

EUR-CL (EPC): B01D053/56 ; B01D053/86

US-CL-CURRENT: 423/215.5, 423/239.1 , 423/393

ABSTRACT:

In the purificn. of (waste) gas with oxidants, most of the impurities are removed in a gas purifier and H₂O₂ is injected into the purified gas to oxidise NO to NO₂; and the NO₂ or HNO₃ formed is reacted with Ca(OH)₂ powder and sepd. as nitrate, mixed with Ca(OH)₂, in dust separators, pref. cloth filters. Oxidn. of NO to NO₂ is carried out on solid catalyst or catalyst powder added to the gas stream, opt. mixed with Ca(OH)₂. The Ca(OH)₂ is injected into the gas stream in the form of milk of lime and dried to a powder in the hot stream. It may be mixed with surface active substances, esp. activated charcoal or hearth furnace coke. Oxidn. is carried out at 79-200, pref. 80-160, esp. 80-140 deg.C. USE/ADVANTAGE - Useful for purifying (waste) gas from refuse and special waste incinerators, blast furnaces, industrial combustion plant etc., which typically contain 300-500 mg NO/cu.m in the case of waste gas from refuse incinerators. Oxidn., instead of the usual redn. to N₂ and H₂O with NH₃, avoids N₂O formation. The mixt. of Ca(OH)₂ and Ca(NO₃)₂ obtd. can be used as fertiliser.



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 16 772 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
B 01 D 53/34
B 01 D 53/36

②① Aktenzeichen: P 42 16 772.8
②② Anmeldetag: 21. 5. 92
②③ Offenlegungstag: 16. 12. 93

DE 42 16 772 A 1

⑦① Anmelder:
FTU Forschung und Technische Entwicklung im
Umweltschutz GmbH, 82319 Starnberg, DE

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 40 15 284 C1
DE-AS 25 37 061
DE 39 08 052 A1
DE 37 31 899 A1
DE 36 42 468 A1
DE 35 07 718 A1
DE-OS 26 15 828
DE 26 15 456 A1
DE 25 55 220 A1
CH 6 73 409 A5
EP 04 87 834 A1

Derwent Ref. Nr.77-41058Y/23 zu JP J77017825-B;
Derwent Ref. Nr.77-17367Y/10 zu JP J52011164-A;
GUNTZ,Urban;
MÜHLEISEN,Heinz: Denox-Oxidations-
Absorptions-Verfahren zur Reinigung NO_x-halti- ger
Abgase aus chemischen Prozessen. In: Chem.-
Ing.-Techn.63,1991,Nr.2,S.138-140;

⑤④ Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen mit Oxidationsmitteln

⑤⑦ Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von
Gasen und Abgasen mit Oxidationsmitteln, wobei Wasser-
stoffperoxid in das vorgereinigte Gas zur Oxidation von NO
zu NO₂ bzw. Salpetersäure eingebracht wird und die Oxi-
dationsprodukte ohne Kondensation von Wasser mit Calcium-
hydroxid-Pulver neutralisiert werden.

DE 42 16 772 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schadstoffen.

Der Gas- und Abgasreinigung stehen wirksame Verfahren zur Abscheidung von Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid, Fluorwasserstoff, Quecksilber, Dioxinen und Furanen und anderen organischen Stoffen zur Verfügung. Hierzu gibt es ein Verfahren, die mit Wäscher arbeiten oder auch trockene Verfahren, bei denen der Taupunkt des Wassers nicht unterschritten wird. Eine Abscheidung von Schwefeldioxid unter einen Wert von 20 mg/m^3 , Chlorwasserstoff unter 10 mg/m^3 oder Dioxine unterhalb der Nachweisgrenze ist technisch machbar.

Ein großes Problem ist jedoch die Abscheidung von Stickstoffdioxid (NO). In den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen liegt es in der Konzentration von 300 bis 500 mg/m^3 vor. Die derzeitigen Verfahren sind darauf gerichtet, Ammoniak oder auch Harnstoff in den Feuerraum, d. h. in das Rohgas, einzudüsen und Ammoniak mit Stickstoffdioxid zu Stickstoff und Wasser umzusetzen. Dieses Verfahren liefert jedoch schwankende Abscheidewerte und zusätzlich Probleme mit den Feststoffen, insbesondere des Flugstaubes aus der Abgasreinigung infolge zu hoher Ammoniakgehalte. Eine weitere Variation besteht in der Zugabe von Ammoniak in das gereinigte Abgas und der Umsetzung des Ammoniaks mit Stickstoffdioxid an Katalysatoren. Es handelt sich um ein wirksames Verfahren, das jedoch teuer ist, große Reaktorvolumen beansprucht, und durch Ammoniak-Schlupf gekennzeichnet ist. Außerdem wird Distickstoffmonoxid (N_2O) gebildet, das sehr stabil und in seiner Wirkung auf die Ozonschicht den Fluorkohlenwasserstoffen zu vergleichen ist. Es wird also ein höchst schädliches Gas gebildet.

Es besteht deshalb das Bedürfnis nach einem Verfahren, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Insbesondere soll das Verfahren nicht reduktiv arbeiten, sondern oxidativ, um die Bildung von Distickstoffmonoxid zu verhindern. Außerdem soll es einfach in der Handhabung sein und ohne großvolumigen Katalysatoren zurechtkommen. Erwünscht ist auch, daß diese derzeit letzte Stufe der Abgasreinigung mit einem Sicherheitsfilter versehen ist, das den Austritt von Staub, Restmengen an Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid und auch an organischen Stoffen verhindert.

Diese Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schadstoffen mit Oxidationsmitteln gelöst, indem die Gase und Abgase in einer Gasreinigungsanlage von den Schadstoffen, insbesondere von Schwefeldioxid und Staub, weitestgehend gereinigt werden und indem in das gereinigte Gas Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid eingesprüht und das gebildete Stickstoffdioxid bzw. die Salpetersäure mit Calciumhydroxid-Pulver umgesetzt und als Nitrat im Gemisch mit Calciumhydroxid in Staubabscheidervorrichtungen, vorzugsweise Gewebefiltern, abgeschieden wird.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es erforderlich, daß der Gehalt an Schwefeldioxid möglichst niedrig ist. Zweckmäßigerweise sollte er weniger als 20 mg/m^3 betragen. Auch der Staubgehalt muß niedrig sein, um eine unerwünschte Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu vermeiden. Gehalte unter 10 mg/m^3 sind anzustreben. Der Gehalt an Schwefeldioxid sollte klein sein, um den Verbrauch an Wasserstoff-

peroxid niedrig zu halten.

Wasserstoffperoxid wird als Lösung, vorzugsweise als 50%ige Lösung, eingesetzt.

Die Bindung von Stickstoffdioxid bzw. Salpetersäure mit Calciumhydroxid-Pulver führt in einer raschen Reaktion zu Calciumnitrat. Diese Feststoffe werden zusammen mit nicht umgesetztem Calciumhydroxid in Staubabscheidervorrichtungen, vorzugsweise Gewebefilter, abgeschieden. Der Einsatz von Calciumhydroxid hat den Vorteil, daß das Abgas nicht unter den Taupunkt abgekühlt werden muß. Außerdem ist bei diesen Temperaturen eine rasche Reaktion zwischen Stickstoffdioxid bzw. Salpetersäure und dem basischen Mittel möglich. Hinzu kommt, daß das Gemisch aus Calciumhydroxid und Calciumnitrat als Düngemittel eingesetzt werden kann. Die Verwendung des Gewebefilters ist zweckmäßig, da in der aufgetragenen Schicht aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und eventuellen Zusätzen gute Reaktionsbedingungen vorliegen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid bzw. Salpetersäure an Katalysatoren durchgeführt wird.

Als Katalysatoren werden vorzugsweise Zeolithe verwendet. Sie können für sich allein oder auch mit Schwermetallen beaufschlagt eingesetzt werden. Weitere Katalysatoren sind Schwermetalle, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommen, insbesondere Kupfer, Mangan und Vanadin. Darüber hinaus sind auch noch oberflächenaktive Substanzen, z. B. Aktivkohle, Herdofenkoks, Aluminiumoxid, Kieselgur und dgl. geeignet. Diese Katalysatoren werden entweder in fester Schicht eingesetzt, wenn es sich um teure Ausführungen handelt, oder im Flugstromverfahren als Pulver, als sogen. Wegwerfkatalysatoren. Als Wegwerfkatalysatoren sind insbesondere Eisenoxid, Manganoxide und Vanadinoxide in geringer Menge verwendbar. Die Schwermetalle können auch auf oberflächenaktive Substanzen aufgetragen sein. Die Katalysatoren können auch in den angegebenen Formen mit Calciumhydroxid-Pulver gemischt in den Gasstrom eingebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß die sauren Oxidationsprodukte sofort mit dem basischen Material umgesetzt werden, was zu hohen Umsetzungsgraden führt.

Zum Umfang der vorliegenden Erfindung zählt es auch, Calciumhydroxid als Kalkmilch einzusprühen und diese im heißen Abgasstrom zu verdampfen, so daß Calciumhydroxid als Pulver entsteht. Diese Möglichkeit ist insbesondere dann gegeben, wenn ein sehr heißes Abgas eingesetzt wird, das auf Temperaturen von 100° bis 140°C abgekühlt werden soll.

Anstelle von reinem Calciumhydroxid können in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform auch Gemische aus Calciumhydroxid und Zusätzen eingesetzt werden. Zu den Zusätzen zählen insbesondere Aktivkohle und Herdofenkoks sowie weitere oberflächenaktive Substanzen, z. B. Aluminiumoxid, Kieselgur, Kieselgel, Zeolithe, Bentonite und dgl.

In dieser Ausführungsform hat das erfindungsgemäße Verfahren noch den weiteren Vorteil, daß nicht nur das gebildete Stickstoffdioxid und die Salpetersäure am Calciumhydroxid abgeschieden werden, sondern auch noch weitere Schadstoffe, die in geringer Konzentration vorliegen. Dies sind insbesondere Quecksilber, die Dioxine, Furane, polyaromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexachlorbenzol.

In dieser Ausführungsform bildet die letzte Stufe der

Abgasreinigung ein hervorragendes Filter zur Abscheidung aller denkbaren Schadstoffe.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren im Temperaturbereich von 70°C bis 200°C, vorzugsweise 80°C bis 160°C, ganz bevorzugt 80°C bis 140°C, durchgeführt.

Die bevorzugte Ausführungsform arbeitet im Temperaturbereich von 80°C bis 140°C. In diesem Bereich ist der Bedarf an Wasserstoffperoxid am geringsten, d. h. es muß mit geringem Überschuß an Wasserstoffperoxid zum Stickstoffmonoxid gearbeitet werden. Bei höheren Temperaturen tritt zusätzlich Zersetzung ein, so daß mit deutlich höherem Wasserstoffperoxidverbrauch gerechnet werden muß.

Das Stöchiometrieverhältnis von Stickstoffmonoxid zu Wasserstoffperoxid schwankt von 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4, je nach Temperatur und Vorreinigung des Abgases. Weist das Abgas nur noch geringste Mengen an Staub und Schwefeldioxid auf, dann kann im Temperaturbereich von 70° bis 149°C mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 bis 2 gearbeitet werden. Entscheidend ist natürlich, welcher Gehalt an Stickstoffmonoxid im gereinigten Abgas angestrebt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch dadurch zur Ausführung gelangen, daß nicht Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, sondern dem Calciumhydroxid feinpulvriges Natriumperoxid zugegeben wird. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn in kleineren Anlagen Stickstoffmonoxid vermieden werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Reinigung von Gasen und Abgasen aus Müllverbrennungsanlagen, Sondermüllverbrennungsanlagen, Hochofenprozessen, Hüttenwerken, Industriefeuerungsanlagen und dgl. eingesetzt werden.

se 80° bis 160°C, insbesondere 80° bis 140° durchgeführt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von Schadstoffen mit Oxidationsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gase und Abgase in einer Gasreinigungsanlage von den Schadstoffen weitestgehend gereinigt werden, insbesondere von Schwefeldioxid und Staub, dem gereinigten Gas Wasserstoffperoxid zur Oxidation von Stickstoffdioxid zu Stickstoffdioxid eingesprüht und das gebildete Stickstoffdioxid bzw. die Salpetersäure mit Calciumhydroxidpulver umgesetzt und als Nitrat im Gemisch mit Calciumhydroxid in Staubabscheidvorrichtungen, vorzugsweise Gewebefilter, abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation von Stickstoffdioxid zu Stickstoffdioxid bzw. Salpetersäure an Katalysatoren, die entweder fest angeordnet sind, oder als Pulver, gegebenenfalls in Mischung mit Calciumhydroxid, in den Gasstrom eingebracht werden, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumhydroxid als Kalkmilch eingesprüht und im heißen Abgasstrom zu Pulver verdampft wird.

4. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß Calciumhydroxid in Gemisch mit oberflächenaktiven Substanzen, insbesondere Aktivkohle oder Herdofenkoks, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation im Temperaturbereich von 79° bis 200°C, vorzugswei-

- Leerseite -